

## 明 細 書

### セラミックハニカムフィルタ及びその製造方法、並びにセラミックハニカムフィルタ用目封止材

#### 技術分野

- [0001] 本発明はディーゼル機関の排気から微粒子を除去するためのセラミックハニカムフィルタ及びその製造方法、並びにかかるセラミックハニカムフィルタを製造するための目封止材に関する。

#### 背景技術

- [0002] ディーゼル機関の排気ガスから微粒子を除去するため、セラミックハニカム焼成体の隔壁を多孔質構造とし、その隔壁に微粒子を含んだ排気ガスを通過させる構造の微粒子捕集用セラミックハニカムフィルタ、すなわちDPF(ディーゼルパーティキュレートフィルタ)が開発され、実用化されている。セラミックハニカムフィルタは、流路を形成する多孔質隔壁及び外周壁を有するセラミックハニカム焼成体と、流路の両端面を交互に封止する目封止部とからなる。セラミックハニカムフィルタは使用時に高温に曝されるため、セラミックハニカム焼成体には熱膨張係数の小さな耐熱性コーディエライト質セラミックが使用され、目封止材にも、セラミックハニカム焼成体との熱膨張差を小さくするため、ハニカム構造体と同材質のコーディエライト質セラミックが使用されている。
- [0003] このようなセラミックハニカムフィルタに微粒子を含有する排気ガスが流入すると、排気ガス中の微粒子は、多孔質隔壁の細孔に捕集される。捕集された微粒子がセラミックハニカムフィルタ内に過度に蓄積されると、フィルタの圧力損失が上昇し、エンジンの出力低下を招くおそれがある。このため、定期的に捕集された微粒子を電気ヒータやバーナ等の外部着火手段を用いて燃焼させ、セラミックハニカムフィルタを再生する。通常一対のセラミックハニカムフィルタが自動車に搭載され、一方のフィルタの再生中に他方のフィルタを使用する交互再生方式が採用されている。
- [0004] セラミックハニカムフィルタの特性に関しては、エンジン性能を低下させないために圧力損失を低く抑えるとともに、再生時やエンジンの停止時等に急激な温度変化に

よる熱衝撃に耐える耐熱衝撃性を有することが要求されている。そのため、セラミックハニカムフィルタの目封止部に関して、今までに下記のような改良が提案されている。

- [0005] 特公昭63-28875号は、セラミックハニカム焼成体の開口端を目封止する方法として、焼成されたハニカム構造体をコーディエライト質原料バッチにより目封止し、次いで1300℃以上の温度で焼成してコーディエライト質原料バッチをコーディエライト化させる方法を開示している。この方法により、セラミックハニカム焼成体の流路の所定の開口端を完全に封止でき、耐熱衝撃性に優れた信頼性の高いコーディエライト質ハニカムフィルタが得られる。
- [0006] 特開2002-136817号は、焼成済み又は未焼成のセラミックハニカム焼成体の流路の所定の開口端を、セラミックハニカム焼成体と同組成の焼成粉と未焼成粉からなる目封止材で封止し、1400℃の高温で加熱して目封止部を形成してなるセラミックハニカムフィルタを開示している。このセラミックハニカムフィルタでは、目封止材がセラミックハニカム焼成体と同組成の粉碎粉を含有するので、高温下でも目封止部やその付近のハニカム構造体に熱膨張差に起因するクラックが発生することがなく、また目封止部の剥離等の不具合の発生もない。
- [0007] しかしながら、上記従来技術のように目封止材をコーディエライト化温度(例えば1300℃)以上に加熱してセラミックハニカム焼成体に固着させると、コーディエライト質セラミックハニカム構造体と目封止部の熱膨張係数を一致させるのは困難であることが分かった。すなわち、セラミックハニカム焼成体の原料であるコーディエライト質坯土の押出成形において、原料中の板状カオリン粒子は押出ダイの狭いスリットを通過するときに配向するので、焼成で生成されるコーディエライト結晶も配向し、得られるハニカム構造体の流路方向や径方向の熱膨張係数は小さい。しかし、目封止材は押出ダイの狭いスリットを通過しないため、コーディエライト結晶の配向はランダムとなり、熱膨張係数は比較的大きい。そのため、ハニカム構造体と目封止部との熱膨張係数の差は大きい。
- [0008] その上、1300℃以上の固着温度では、目封止部とセラミックハニカム焼成体との界面に大きな残留応力が生じる。大きな残留応力のため、自動車に取り付けた際の排

気ガスによる熱衝撃や、エンジン振動や路面振動からの機械的衝撃により、目封止部又は目封止部とハニカム構造体の界面にクラックが発生したり、目封止部が脱落するおそれがあった。

[0009] 特公昭63-24731号は、多孔質セラミックハニカム構造体の開口端に貼ったフィルムの所定部位に穴を開け、それらの穴より流路内に目封止材を導入して所定の流路を封止する方法を開示している。この文献の実施例3では、アルミナセメントとムライトの粉碎物を含有するスラリーを振動を加えながらセラミックハニカム構造体の所定の流路に導入し、得られた目封止部を温度55℃及び湿度90%に2時間保持して硬化させ、ハニカム構造体と目封止部を一体化させている。この方法では、目封止部の固着温度は55℃と低いので、目封止部とセラミックハニカム構造体との界面における残留応力は小さい。

[0010] しかし、コーディエライトハニカム構造体の熱膨張係数は小さく、ムライト及びアルミナセメントからなる目封止部の熱膨張係数は比較的大きいので、自動車に取り付けた場合、排気ガスによる熱衝撃によりセラミックハニカム構造体と目封止部との間にクラックが発生したり、目封止部が剥離して脱落するおそれがあることが分かった。

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0011] 従って本発明の目的は、セラミックハニカム焼成体の隔壁と目封止部との熱膨張係数の差が小さく、かつ目封止部の固着温度が低いために残留応力が少なく、優れた耐熱衝撃性を有するセラミックハニカムフィルタを提供することである。

[0012] 本発明のもう一つの目的は、かかるセラミックハニカムフィルタを製造する方法を提供することである。

[0013] 本発明のさらにもう一つの目的は、かかるセラミックハニカムフィルタを製造するのに用いる目封止材を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは、セラミックハニカム焼成体をコーディエライトを主成分とする材料により形成するとともに、目封止部をセラミック粒子及びコロイド状酸化物を含有する目封止材により形成すると、低い温度での加熱であってもコロイド状酸化物は非晶質酸化

物マトリックスになり、セラミックハニカム焼成体と目封止部との熱膨張係数の差が小さく、かつ低温での目封止部の固着のために残留応力が少ないセラミックハニカムフィルタが得られることを発見し、本発明に想到した。

[0015] すなわち、本発明のセラミックハニカムフィルタは、流路を区画する多孔質隔壁を有するセラミックハニカム焼成体と、所定の流路に形成された目封止部とを有し、前記多孔質隔壁を通過する排気ガスから微粒子を除去するもので、前記セラミックハニカム焼成体はコーディエライトを主成分とするセラミック材料からなり、前記目封止部の少なくとも一部はセラミック粒子及び非晶質酸化物マトリックスを含有し、前記非晶質酸化物マトリックスはコロイド状酸化物から形成されたことを特徴とする。

[0016] 前記セラミック粒子はコーディエライト粒子及び／又は非晶質シリカ粒子であるのが好ましい。また前記セラミック粒子はセラミックハニカム焼成体と同材質の粉碎粉からなるのが好ましい。前記コロイド状酸化物はコロイダルシリカ及び／又はコロイダルアルミナであるのが好ましい。

[0017] 本発明の上記セラミックハニカムフィルタを製造する方法は、前記セラミックハニカム焼成体をコーディエライトを主成分とするセラミック材料により形成し、前記セラミックハニカム焼成体の所定の流路に充填した目封止材を1000℃以下の温度に加熱することにより、前記セラミックハニカム焼成体に固着した目封止部を形成することを特徴とする。

[0018] 前記目封止材の固着温度は500℃以下であるのが好ましく、150℃以下であるのがより好ましい。

[0019] 前記目封止部の少なくとも一部をセラミック粒子及びコロイド状酸化物を含有する目封止材により形成するのが好ましい。

[0020] 本発明のセラミックハニカムフィルタ用目封止材は、セラミック粒子及びコロイド状酸化物を含有することを特徴とする。

## 発明の効果

[0021] (a) 目封止部がセラミック粒子を含有するために、目封止部とセラミックハニカム焼成体との熱膨張係数の差が小さく、また(b) 目封止部がコロイド状酸化物から形成された非晶質酸化物マトリックスを含有するために、目封止材のセラミックハニカム焼成

体への固着温度が低く、セラミックハニカム焼成体の残留応力が小さい。そのため、本発明のセラミックハニカムフィルタは優れた耐熱衝撃性を有するとともに、製造コストが大幅に削減されている。

### 図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明のセラミックハニカムフィルタの外観を示す斜視図である。

[図2]本発明のセラミックハニカムフィルタの構造を示す概略断面図である。

[図3(a)]セラミックハニカムフィルタの所定の流路に目封止部を形成する方法を示す概略断面図である。

[図3(b)]セラミックハニカムフィルタの所定の流路に目封止部を形成する方法を示す概略断面図である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0023] 本発明のセラミックハニカムフィルタは、コーディエライトを主成分とするセラミック材料からなるセラミックハニカム焼成体と、前記セラミックハニカム焼成体の所定の流路に形成された目封止部とからなり、前記目封止部の少なくとも一部はセラミック粒子とコロイド状酸化物とを含有する目封止材により形成される。目封止材をセラミックハニカム焼成体の所定の流路に充填した後加熱することにより、コロイド状酸化物は非晶質酸化物マトリックスになり、目封止部とセラミックハニカム焼成体との固着を強固なものとする。まず目封止部を形成する目封止材について説明し、次いでセラミックハニカムフィルタ及びその製造方法を説明する。

[0024] [1] 目封止材

本発明のセラミックハニカムフィルタ用目封止材中のセラミック粒子はコーディエライト粒子及び／又は非晶質シリカ粒子であるのが好ましい。これは、コーディエライト粒子及び非晶質シリカ粒子の熱膨張係数が小さいため、目封止部の熱膨張係数を小さくすることができ、目封止部とコーディエライト質セラミックハニカム焼成体の熱膨張係数差を小さくできるためである。このようなセラミック粒子を含有する目封止部では、ハニカム構造体の隔壁との固着に伴う残留応力が小さい。またコーディエライト粒子及び／又は非晶質シリカ粒子の他に、ムライト質セラミックス等を配合することもできる。セラミック粒子の最大粒径は200  $\mu$  m以下であるのが好ましく、100  $\mu$  m以下である。

のがより好ましく、また平均粒径は5〜50  $\mu\text{m}$ であるのが好ましく、5〜15  $\mu\text{m}$ であるのがより好ましい。

[0025] 目封止部を構成するセラミック粒子は特にセラミックハニカム焼成体と同材質の粉碎粉からなるのが好ましい。これは、目封止部とコーディエライト質セラミックハニカム焼成体の熱膨張係数差が小さいため、目封止部、又は目封止部とハニカム構造体の界面に、クラックが発生したり、目封止部が脱落する問題を回避できるからである。この時、セラミック粒子はセラミックハニカム焼成体と同材質の粉碎粉のみである必要はなく、コーディエライト粒子、あるいは非晶質シリカ粒子、ムライト質セラミックス粒子等が混合されていても良い。

[0026] 目封止部の非晶質酸化物マトリックスを形成するコロイド状酸化物はコロイダルシリカ及び／又はコロイダルアルミナを主成分とするのが好ましい。これは、(a) コロイダルシリカ及び／又はコロイダルアルミナからなる目封止材の粘度を適切に調整できるため、目封止材を流路の角部にまで確実に充填することができ、隔壁と目封止部の密着力を高くできるとともに、(b) セラミック粒子との接着性に優れ、高強度の目封止部が形成できるからである。

[0027] コロイド状酸化物は、セラミック粒子100質量部に対し、固形分換算で1〜50質量部の割合であるのが好ましい。コロイド状酸化物が固形分換算で1質量部未満では、コロイド状酸化物から形成される非晶質酸化物マトリックスがセラミック粒子と結合する力が不十分であり、目封止部が脱落するおそれがある。一方、コロイド状酸化物が固形分換算で50質量部を超えると、目封止部の熱膨張係数が大きくなりすぎ、目封止部が固着したセラミックハニカムフィルタの耐熱衝撃性が悪化するおそれがある。コロイド状酸化物の固形分換算での配合割合は、セラミック粒子100質量部に対して、より好ましくは2〜35質量部であり、最も好ましくは5〜20質量部である。

[0028] 本発明のセラミックハニカムフィルタ目封止材は、セラミック粒子及びコロイド状酸化物以外に、必要に応じてセラミックファイバーやセメント等を含有しても良い。また目封止材の粘度を調整し作業性を良好にする目的で、メチルセルロース等の有機バインダー、分散剤等を含有しても良い。

[0029] [2] セラミックハニカムフィルタ

図1は本発明を適用し得るセラミックハニカムフィルタの外観の一例を示す斜視図であり、図2は図1のセラミックハニカムフィルタを排気ガス浄化フィルタとして用いる場合の断面図である。図1及び図2に示すように、本発明を適用し得るセラミックハニカムフィルタ1は、外周壁11aとその内側の多孔質隔壁11bを有するセラミックハニカム焼成体11と、多孔質隔壁11bに囲まれた流路11cの両側の開口端を交互に封止する目封止部12a、12bとからなる。セラミックハニカムフィルタ1は金属製の収納容器14に収納され、外周壁11aは把持部材13a、13bで固定される。

[0030] 目封止部12a、12bにおける非晶質酸化物マトリックスの割合は、目封止材におけるコロイド状酸化物の割合と実質的に同じである。すなわち、セラミック粒子100質量部に対し、非晶質酸化物マトリックスの含有量は1〜50質量部が好ましく、2〜35質量部がより好ましく、5〜20質量部が最も好ましい。

[0031] 微粒子を含有する排気ガス10aは、流入側の開口端から流路11cに流入し、多孔質隔壁11bを通過した後、隣の流路11cを経て、流出側の開口端から浄化ガス10bとして排出される。多孔質隔壁11bを通過する際、排気ガス10aに含まれた微粒子は多孔質隔壁11bの細孔に捕集されるので、セラミックハニカムフィルタ1は排気ガス浄化フィルタとして機能する。

[0032] 本発明のセラミックハニカムフィルタは交互再生方式に使用できるのは勿論のこと、貴金属触媒との組合せにより微粒子を連続的に燃焼させる連続再生方式にも使用できる。

[0033] [3] セラミックハニカムフィルタの製造方法

本発明のセラミックハニカムフィルタの製造方法は、コーディエライトを主成分とするセラミック材料からなるセラミックハニカム焼成体の所定の流路に、セラミック粒子及びコロイド状酸化物を含有する目封止材を充填し、1000℃以下の温度に加熱することを特徴とする。

[0034] 本発明では、コロイド状酸化物の存在により目封止材の固着温度を1000℃以下と低くでき、従来のように1300℃以上のコーディエライト化温度で焼成する必要がない。このため、セラミックハニカム焼成体と目封止部の固着に伴う残留応力を小さくすることができる。残留応力を小さく押さえることによって、自動車に実装した場合の排気

ガスによる熱衝撃や、エンジン振動や路面振動からの機械的衝撃によって、目封止部、又は目封止部とハニカム構造体の界面に、クラックが発生したり、目封止部が脱落するという問題を回避することができる。また1000℃以下の固着温度のために、加熱エネルギーコストを低減できる。

[0035] 目封止材中のコロイド状酸化物が1000℃以下の温度で脱水されると、非可逆的に強固な固形状の非晶質酸化物マトリックスが得られ、セラミック粒子を強固に結合するとともに、セラミックハニカム焼成体の隔壁と強固に固着する。目封止部がセラミック粒子及びコロイド状酸化物から形成された非晶質酸化物マトリックスを含有するため、目封止部の熱膨張係数が小さく、低熱膨張係数を有するコーディエライト質セラミックハニカム焼成体との熱膨張係数差が小さい。そのため、本発明のセラミックハニカムフィルタの残留応力は小さい。

[0036] 隔壁と目封止部の固着温度を1000℃以下にできるのは、目封止材中のコロイド状酸化物の水性コロイドが1000℃以下で十分脱水され、非可逆的に強固な固形物、即ち、非晶質酸化物マトリックスが得られるからである。従って、1000℃以下の温度でセラミック粒子を強固に結合するとともに、セラミックハニカム焼成体の隔壁と強固に結合し、隔壁と目封止部が一体的に固着する。隔壁と目封止材を固着させる温度はコロイド状酸化物の脱水温度以上であれば良いが、その上限は一般に1000℃で良く、特に500℃、さらに150℃でも良い。特に目封止部の固着温度が500℃以下であると、ハニカム構造体と目封止部の熱膨張係数差により生じる残留応力を更に小さくできるのと同時に、固着に伴うエネルギーコストを低減することもできる。なお目封止部の固着温度の下限は50℃であるのが好ましい。

[0037] 本発明のセラミックハニカムフィルタ用目封止材を用いて、2つのセラミックハニカム焼成体の所定の流路の開口端にそれぞれ目封止材を充填した後、両セラミックハニカム焼成体の目封止材同士を当接させ、1000℃以下の温度に加熱することにより、目封止部を介して両セラミックハニカム焼成体が流路方向に一体的に固着されたセラミックハニカムフィルタを得ることができる。この場合、上流側のセラミックハニカム焼成体の下流側開口端のみに目封止部を形成することにより、流入側目封止部の上流側に空間を有するセラミックハニカムフィルタを得ることができる。このような構造のセ



ラミックハニカムフィルタでは、流入側目封止部の上流側の空間に排気ガス中の微粒子が効果的に捕集される。フィルタ流入側に設けられた外部着火手段で捕集した微粒子を燃焼させることにより、フィルタを再生することができる。この場合でも、目封止部と両セラミックハニカム焼成体の隔壁は強固に一体的に固着されているので、急激な温度変化による熱衝撃にも耐えられる。

[0038] 本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

[0039] 実施例1～27、比較例1～3、従来例1

(1) セラミックハニカム焼成体の作製

コーディエライト化原料を混練し、押出成形法によりハニカム構造の成形体を得た。この成形体を1425℃の温度で焼成し、外径266.7 mm及び全長304.8 mmのコーディエライト質セラミックハニカム焼成体を得た。

[0040] (2) 目封止材スラリーの作製

表1に示すセラミック粒子及びコロイド状酸化物を表2の実施例1～27の欄に示す配合比で混合し、更にセラミック粒子100質量部に対して有機バインダーとして1.2質量部のメチルセルロース及び水を加えて、セラミックハニカム焼成体を封止可能な実施例1～27の目封止材スラリーを得た。セラミック粒子として、実施例1～9では溶融シリカA、実施例10～12では溶融シリカB、及び実施例13～27ではコーディエライト粉(気孔率65%のコーディエライトハニカム構造体の粉碎粉)をそれぞれ使用した。またコロイド状酸化物として、実施例1～25ではコロイダルシリカを使用し、実施例26及び27ではコロイダルアルミナを使用した。

[0041] 表3に示す比較例1～3の目封止材に、有機バインダーとして1.2質量部のメチルセルロース及び水を加えて混練し、セラミックハニカム焼成体を封止可能な比較例1～3の目封止材スラリーを得た。比較例1及び2では、表1に示すコーディエライト粉(気孔率65%のコーディエライトハニカム構造体の粉碎粉)と、コーディエライト質未焼成原料粉末(質量基準でタルク15%、仮焼タルク24%、カオリン20%、仮焼カオリン26.5%、及びアルミナ14.5%からなる)を使用し、比較例3ではコーディエライト質未焼成原料粉末のみを使用した。

[0042] 特公昭63-28875号の実施例に記載の原料バッチNo. 1(質量基準で仮焼タルク38.2%、カオリン20.0%、仮焼カオリン21.8%、アルミナ10.5%、及び水酸化アルミニウム9.5%)のコーディエライト質未焼成原料粉末100質量部に対し、メチルセルローズ1質量部、グリセリン9.25質量部、及び水30質量部を加えて混練し、セラミックハニカム焼成体を封止可能な従来例1の目封止材スラリーを得た。

[0043] (3) 目封止方法

図3に示すように、セラミックハニカム焼成体の所定の流路を目封止するために、開口部を形成した樹脂製マスク21を準備した。マスク21に開口部を形成するには、機械加工、加熱、パンチング法等を用いる。

[0044] 図3(a)に示すように、ハニカム構造体11の一端側の流路11cの開口端を、所定の開口端だけ樹脂製マスク21で閉塞した状態で、容器20に入れた各目封止材スラリー12cに浸漬した。ハニカム構造体11の開口端から流路内に浸入したスラリーから水分が隔壁に吸収され、目封止部が形成された。図3(b)に示すように、ハニカム構造体11を目封止材スラリー12cから引き上げて目封止部12aを乾燥させた。セラミックハニカム焼成体11の他端側の開口端に対しても同様の浸漬処理を行い、流路が交互に目封止されたハニカム構造体を得た。

[0045] 目封止部をセラミックハニカム焼成体11の隔壁11bに固着させるため、表2及び3に示す温度で各ハニカム構造体の目封止部を加熱した。得られたセラミックハニカムフィルタの目封止部の深さは、耐熱衝撃性に及ぼす影響を考慮して、いずれも10 mmとした。

[0046] (4) 評価

得られた各セラミックハニカムフィルタに対して、耐熱衝撃性及び目封止部の強度を評価した。

(a) 耐熱衝撃性

各セラミックハニカムフィルタを電気炉内で室温から設定温度まで加熱し、設定温度で2時間保持した後に電気炉外に取り出し、クラックの有無を観察した。耐熱衝撃性の評価基準は下記の通りである。

600℃以上でクラックが発生しなかった場合:優

550℃以上600℃未満でクラックが発生しなかった場合：良

500℃以上550℃未満でクラックが発生しなかった場合：可

500℃未満でクラックが発生した場合：不良

500℃以上でクラックが発生しなかった場合(優ー可)は合格であり、500℃未満でクラックが発生した場合は不合格である。耐熱衝撃性の評価結果を表2及び3に示す。

[0047] (b) 目封止部の強度

先端が直径1.0 mmの球状の圧子で各目封止部を押圧し、各目封止部の破壊強度を測定した。従来例1の目封止部の強度を1.0としたときの各目封止材の強度の相対値を表2及び3に示す。

[0048] [表1]

種類	組成	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	固形分 (質量%)
セラミック 粒子	熔融シリカ A	14.1	—
	熔融シリカ B	30.1	—
	コーディエライト (気孔率 65%)	12.0	—
コロイド 状酸化物	コロイダル シリカ	—	50
	コロイダル アルミナ	—	30

表1(続き)

種類	組成	組成 (質量%)							
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
セラミック 粒子	熔融シリカ A	99.9	0.08	—	0.003	0.002	—	0.001	—
	熔融シリカ B	99.6	0.1	—	0.004	0.002	0.02	0.02	—
	コーディエライト (気孔率 65%)	50.5	33.7	14.9	0.17	0.001	0.09	0.49	0.09
コロイド 状酸化物	コロイダル シリカ	99.3	≤0.1	≤0.1	0.5	—	≤0.1	—	—
	コロイダル アルミナ	≤0.1	99.5	≤0.1	0.3	—	≤0.1	—	—

[0049] [表2]

No.	目封止材の組成 <sup>(1)</sup>			
	セラミック粒子		コロイド状酸化物	
	種類	質量部	種類	質量部
実施例 1	熔融シリカ A	100	コロイダルシリカ	12.5
実施例 2	熔融シリカ A	100	コロイダルシリカ	12.5
実施例 3	熔融シリカ A	100	コロイダルシリカ	12.5
実施例 4	熔融シリカ A	100	コロイダルシリカ	40.0
実施例 5	熔融シリカ A	100	コロイダルシリカ	35.0
実施例 6	熔融シリカ A	100	コロイダルシリカ	20.0
実施例 7	熔融シリカ A	100	コロイダルシリカ	5.0
実施例 8	熔融シリカ A	100	コロイダルシリカ	2.0
実施例 9	熔融シリカ A	100	コロイダルシリカ	1.0
実施例 10	熔融シリカ B	100	コロイダルシリカ	12.5
実施例 11	熔融シリカ B	100	コロイダルシリカ	20.0
実施例 12	熔融シリカ B	100	コロイダルシリカ	20.0
実施例 13	コーディエライト	100	コロイダルシリカ	12.5
実施例 14	コーディエライト	100	コロイダルシリカ	40.0
実施例 15	コーディエライト	100	コロイダルシリカ	35.0
実施例 16	コーディエライト	100	コロイダルシリカ	20.0
実施例 17	コーディエライト	100	コロイダルシリカ	5.0
実施例 18	コーディエライト	100	コロイダルシリカ	12.5
実施例 19	コーディエライト	100	コロイダルシリカ	5.0
実施例 20	コーディエライト	100	コロイダルシリカ	2.0
実施例 21	コーディエライト	100	コロイダルシリカ	35.0
実施例 22	コーディエライト	100	コロイダルシリカ	20.0
実施例 23	コーディエライト	100	コロイダルシリカ	5.0
実施例 24	コーディエライト	100	コロイダルシリカ	2.0
実施例 25	コーディエライト	100	コロイダルシリカ	1.0
実施例 26	コーディエライト	100	コロイダルアルミナ	12.5
実施例 27	コーディエライト	100	コロイダルアルミナ	12.5

注:(1) コロイダルシリカ及びコロイダルアルミナの配合比は固形物換算。

表2(続き)

No.	目封止部の 固着温度 (℃)	耐熱衝撃性	目封止部の相対強度
実施例 1	1000	可	1.5
実施例 2	850	可	1.5
実施例 3	500	可	1.6
実施例 4	500	可	2.0
実施例 5	150	可	1.9
実施例 6	150	良	1.9
実施例 7	150	良	1.9
実施例 8	500	良	1.7
実施例 9	500	良	1.5
実施例 10	850	可	1.5
実施例 11	500	可	1.5
実施例 12	150	可	1.9
実施例 13	1000	可	1.6
実施例 14	850	可	1.9
実施例 15	850	可	1.8
実施例 16	850	良	1.7
実施例 17	850	良	1.7
実施例 18	500	優	1.9
実施例 19	500	優	1.9
実施例 20	500	良	1.7
実施例 21	150	良	1.9
実施例 22	150	優	1.9
実施例 23	150	優	1.9
実施例 24	150	良	1.7
実施例 25	150	良	1.5
実施例 26	850	良	1.5
実施例 27	150	良	1.4

[0050] [表3]

No.	目封止材の組成			
	セラミック粒子		コロイド状酸化物	
	種類	質量部	種類	質量部
比較例 1	コーディエライト	100	未焼成コーディエライト粉末	50
比較例 2	コーディエライト	100	未焼成コーディエライト粉末	50
比較例 3	—	—	未焼成コーディエライト粉末	100
従来例 1	—	—	未焼成コーディエライト粉末	100

表3(続き)

No.	目封止部の 固着温度 (°C)	耐熱衝撃性	目封止部の相対強度
比較例 1	1000	不良	0.2
比較例 2	1400	不良	0.9
比較例 3	1000	不良	0.2
従来例 1	1400	不良	1

[0051] 表2及び3に示すように、実施例1〜27のセラミックハニカムフィルタは、比較例1〜3及び従来例1のセラミックハニカムフィルタと比較して、耐熱衝撃性及び目封止部の強度が非常に優れていることが分かる。1400℃で目封止部の固着を行った比較例2及び従来例1では、500℃未満でセラミックハニカムフィルタにクラックが発生した。一方、目封止部の固着温度が1000℃の実施例1及び13では、耐熱衝撃温度は500℃以上で、合格であった。また目封止部の固着温度が150℃〜850℃である実施例2〜12及び14〜27では、耐熱衝撃温度は500℃以上であった。特に目封止部の固着温度を500℃以下とし、セラミック粒子としてハニカムフィルタ焼成体の粉碎粉を用い、コロイド状酸化物としてコロイダルシリカを固形分換算で5〜20質量部以内の割合で使用した実施例18、19、22及び23では、セラミックハニカムフィルタの耐熱衝撃温度は600℃と極めて高く、優れた耐熱衝撃性を示した。

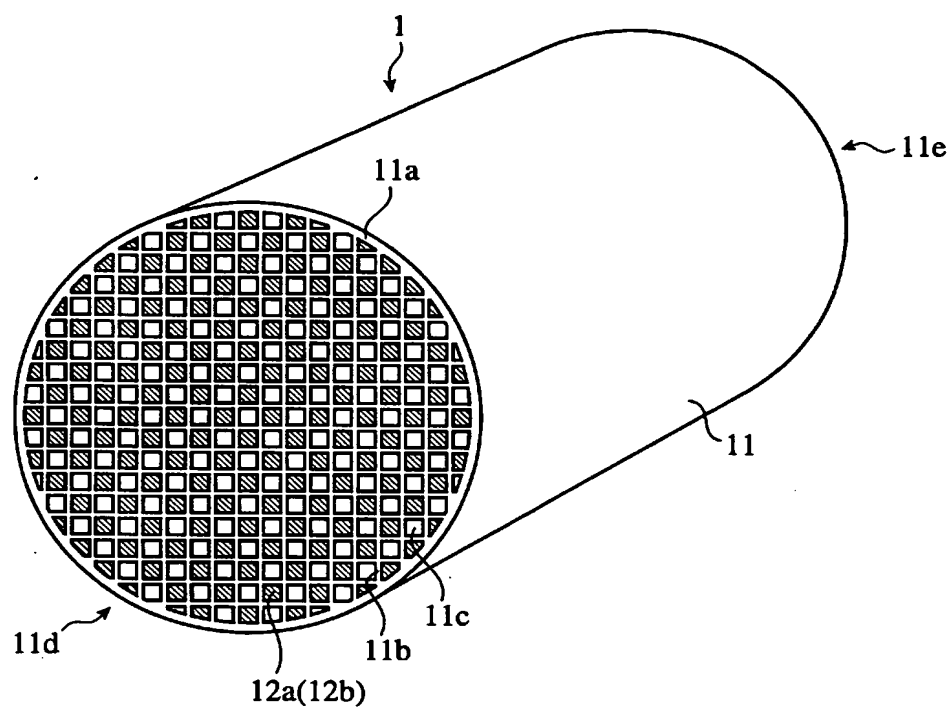
### 請求の範囲

- [1] 流路を区画する多孔質隔壁を有するセラミックハニカム焼成体と、所定の流路に形成された目封止部とを有し、前記多孔質隔壁を通過する排気ガスから微粒子を除去するセラミックハニカムフィルタであって、前記セラミックハニカム焼成体はコーディエライトを主成分とするセラミック材料からなり、前記目封止部の少なくとも一部はセラミック粒子及び非晶質酸化物マトリックスを含有し、前記非晶質酸化物マトリックスはコロイド状酸化物から形成されたことを特徴とするセラミックハニカムフィルタ。
- [2] 請求項1に記載のセラミックハニカムフィルタにおいて、前記セラミック粒子がコーディエライト粒子及び／又は非晶質シリカ粒子であることを特徴とするセラミックハニカムフィルタ。
- [3] 請求項1又は2に記載のセラミックハニカムフィルタにおいて、前記セラミック粒子がセラミックハニカム焼成体と同材質の粉碎粉からなることを特徴とするセラミックハニカムフィルタ。
- [4] 請求項1～3のいずれかに記載のセラミックハニカムフィルタにおいて、前記コロイド状酸化物がコロイダルシリカ及び／又はコロイダルアルミナであることを特徴とするセラミックハニカムフィルタ。
- [5] 流路を区画する多孔質隔壁を有するセラミックハニカム焼成体と、所定の流路に形成された目封止部とを有し、前記多孔質隔壁を通過する排気ガスから微粒子を除去するセラミックハニカムフィルタを製造する方法であって、前記セラミックハニカム焼成体をコーディエライトを主成分とするセラミック材料により形成し、前記セラミックハニカム焼成体の所定の流路に充填した目封止材を1000℃以下の温度に加熱することにより、前記セラミックハニカム焼成体に固着した目封止部を形成することを特徴とする方法。
- [6] 請求項5に記載のセラミックハニカムフィルタの製造方法において、前記目封止材の固着温度を500℃以下とすることを特徴とする方法。
- [7] 請求項5又は6に記載のセラミックハニカムフィルタの製造方法において、前記目封止部の少なくとも一部をセラミック粒子及びコロイド状酸化物を含有する目封止材により形成することを特徴とする方法。

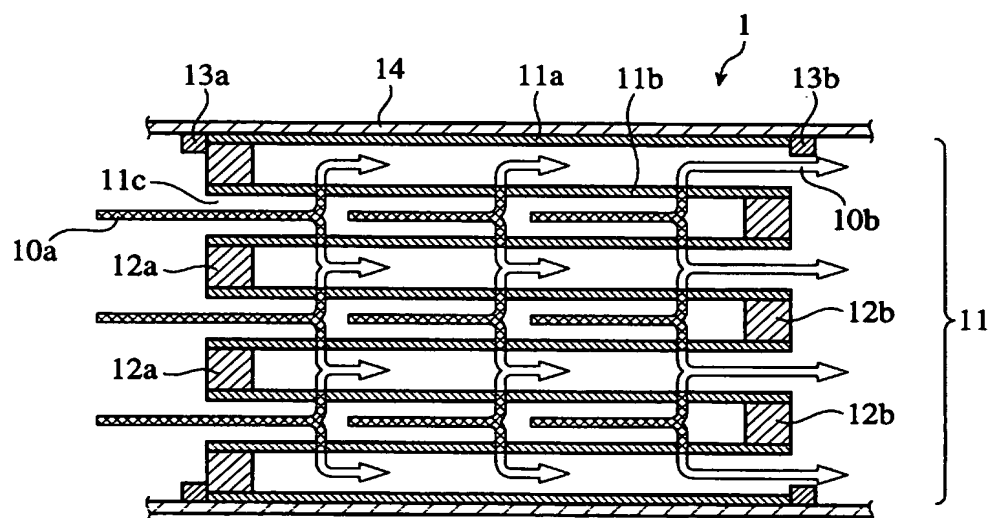
- [8] 請求項5ー7のいずれかに記載のセラミックハニカムフィルタの製造方法において、前記セラミック粒子がセラミックハニカム焼成体と同材質の粉碎粉からなることを特徴とする方法。
- [9] セラミック粒子及びコロイド状酸化物を含有することを特徴とするセラミックハニカムフィルタ用目封止材。



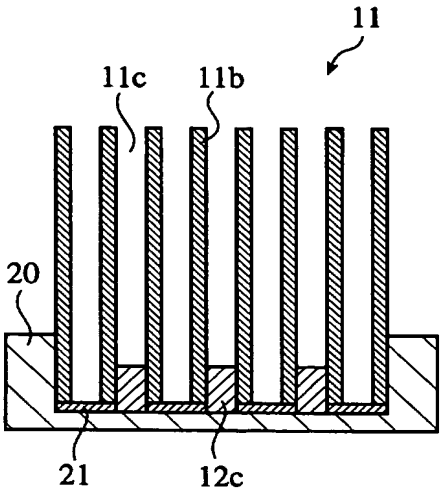
[図1]



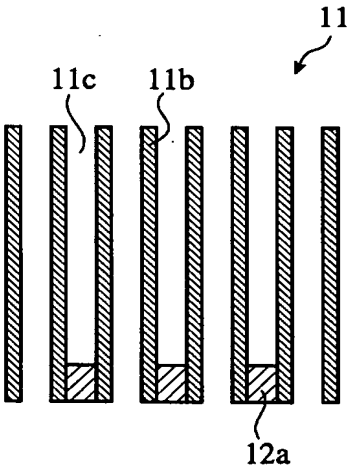
[図2]



[図3(a)]



[図3(b)]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014273

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B01D39/20, F01N3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> B01D39/20, F01N3/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-126629 A (Hitachi Metals, Ltd.), 07 May, 2003 (07.05.03), Claims; Par. Nos. [0009] to [0012] & US 2003/93982 A1 & EP 1293241 A2	1-9
A	JP 2003-201823 A (Ibiden Co., Ltd.), 18 July, 2003 (18.07.03), Par. Nos. [0013] to [0016] (Family: none)	1-9
A	JP 2003-172129 A (Matsumoto Giken Kabushiki Kaisha), 20 June, 2003 (20.06.03), Par. No. [0038] (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 December, 2004 (09.12.04)

Date of mailing of the international search report  
28 December, 2004 (28.12.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/014273

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2004-130176 A (NGK Insulators, Ltd.), 30 April, 2004 (30.04.04), Par. Nos. [0018] to [0028], [0037] to [0045] (Family: none)	1-9

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> B01D 39/20, F01N 3/02

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> B01D 39/20, F01N 3/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-126629 A (日立金属株式会社) 2003.05.07, 【特許請求の範囲】, 段落【0009】-【0012】 & US 2003/93982 A1 & EP 1293241 A2	1-9
A	JP 2003-201823 A (イビデン株式会社) 2003.07.18, 段落【0013】-【0016】 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.12.2004

国際調査報告の発送日

28.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

服部 智

4Q

8822

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-172129 A (松本技研株式会社) 2003. 06. 20, 段落【0038】 (ファミリーなし)	1-9
P, A	JP 2004-130176 A (日本碍子株式会社) 2004. 04. 30 段落【0018】-【0028】, 【0037】-【0045】 (ファミリーなし)	1-9